

PN - JP2000038653 A 20000208  
 TI - DIE OR MOLD HAVING SURFACE FILM  
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a die or the like having a surface film simultaneously improving thermal crack resistance and oxidation-resistance and having a long life. SOLUTION: On the surface of a die base metal or a mold base metal composed of cemented carbide, ceramics, steel or cast iron, a film composed of  $(Ti(1-x-y)CrxAly)N$  (x) and (y) are value satisfying  $0.02 \leq x < 1.0$  and  $0.02 \leq y \leq 0.7$ , having 0.3 to 50  $\mu m$  film thickness and compression stress of 0.5 to 8 GPa by the average value of residual stress is formed.  
 IC - C23C14/06; B22D17/22; B22C9/06  
 FI - B22C9/06&D; B22D17/22&Q; C23C14/06&A  
 FT - 4E093/MB01; 4E093/NA02; 4E093/NB08; 4K029/AA02; 4K029/AA04; 4K029/BA58; 4K029/BA60; 4K029/BB02; 4K029/BC00; 4K029/BD00; 4K029/CA04; 4K029/DB03; 4K029/DB04; 4K029/DB17; 4K029/DB21; 4K029/DD06; 4K029/EA00; 4K029/FA05; 4K029/FA06; 4K029/FA07  
 PA - SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES  
 IN - OHARA HISANORI  
 PR - JP19980205376 19980721

©WPI/DERIVAT

PN - JP2000038653 A 20000208 DW200018 C23C14/06 011pp  
 TI - Metal patterns or dies with the surface coated membrane - comprising nitride of titanium, chromium and aluminum  
 AB - JP2000038653 NOVELTY - Surfaces of metal patterns or dies are coated with super hard metal nitride membrane with the thickness of 0.3-50  $\mu m$ .  
 - DETAILED DESCRIPTION - Surfaces of metal patterns or dies made of super hard alloy, ceramics, steel, or cast iron are coated with the membrane made of nitride whose composition is expressed as  $(Ti(1-x-y)CrxAly)N$ , 0.02 at most x at most 1.0; 0.02 at most y at most 0.7 with the thickness of 0.3-50  $\mu m$ . Average residual stress of the membrane is 0.5-8 GPa of compression stress.  
 - USE - Used as metal patterns or dies in which high temperature molten metal is poured.  
 - ADVANTAGE - This membrane is able to prevent the generation of hot cracking or oxidation of the surface of metal patterns or dies.  
 - (Dwg. 0/0)  
 IC - B22C9/06; B22D17/22; C23C14/06  
 PA - (SUME) SUMITOMO ELECTRIC IND CO  
 AN - 2000-200914 [18]  
 PR - JP19980205376 19980721  
 OPD - 1998-07-21

©PAJ/EPSON

PN - JP2000038653 A 20000208  
 PD - 2000-02-08  
 AP - JP19980205376 19980721  
 IN - OHARA HISANORI  
 PA - SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
 TI - DIE OR MOLD HAVING SURFACE FILM  
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a die or the like having a surface film simultaneously improving thermal crack resistance and oxidation-resistance and having a long life.  
 - SOLUTION: On the surface of a die base metal or a mold base metal composed of cemented carbide, ceramics, steel or cast iron, a film composed of  $(Ti(1-x-y)CrxAly)N$  (x) and (y) are value satisfying  $0.02 \leq x < 1.0$  and  $0.02 \leq y \leq 0.7$ , having 0.3 to 50  $\mu m$  film thickness and compression stress of 0.5 to 8 GPa by the average value of residual stress is formed.  
 I - C23C14/06; B22C9/06; B22D17/22

Reference from CSP-115-A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38653

(P2000-38653A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	A 4 E 0 9 3
B 2 2 C 9/06		B 2 2 C 9/06	D 4 K 0 2 9
B 2 2 D 17/22		B 2 2 D 17/22	Q

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全11頁)

(21) 出願番号	特願平10-205378	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成10年7月21日(1998.7.21)	(72) 発明者	大原 久典 伊丹市伊丹北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	100074206 弁理士 鎌田 文二 (外2名)
		Fターム(参考)	4E093 M001 N402 N808 4K029 A402 A404 B458 B460 B802 B000 B000 CA04 D003 D004 D017 D021 D006 E400 FA05 FA06 FA07

(54) 【発明の名称】 表面被膜を有する金型又は鋳型

(57) 【要約】

【課題】 耐熱亀裂性及び耐酸化性を同時に向上させる表面被膜を有する長寿命の金型等を提供することである。

【解決手段】 超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、 $(\text{Ti}_{(1-x-y)}\text{Cr}_x\text{Al}_y)_\text{N}$  (式中、 $x$ 及び $y$ は、 $0.02 \leq x < 1.0$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.7$ を満たす値である。)によって構成され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 \text{ GPa}$ の圧縮応力である被膜を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超硬合金、セラミックス、銅又は鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、 $(Ti_{(1-x-y)}Cr_xAl_y)N$  (式中、 $x$ 及び $y$ は、 $0.02 \leq x < 1.0$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.7$ を満たす値である。)によって構成され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項2】 上記被膜は、上記の金型母材又は鋳型母材の表面から被膜表面に向けて、連続的又は段階的に $Cr$ 又は $Al$ の組成比を増大させた組成の被膜である請求項1に記載の表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項3】 超硬合金、セラミックス、銅又は鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒化チタン、窒化クロム及び窒化アルミニウムの薄層が交互に少なくとも10回繰り返して積層され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項4】 超硬合金、セラミックス、銅又は鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒化チタンアルミニウム及び窒化クロムの薄層が交互に1回又は少なくとも2回繰り返して積層され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項5】 超硬合金、セラミックス、銅又は鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒化チタンクロム及び窒化アルミニウムの薄層が交互に少なくとも10回繰り返して積層され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項6】 超硬合金、セラミックス、銅又は鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒化クロムアルミニウム及び窒化チタンの薄層が交互に1回又は少なくとも2回繰り返して積層され、その膜厚を $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項7】 銅又は鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒素を拡散浸透させることにより、厚みが $50 \sim 500 \mu m$ で、上記表面から深さ $10 \mu m$ にわたっての残留応力の平均値が $0.2 \sim 1.5 GPa$ の圧縮応力である窒化処理層を形成してなる請求項1乃至6のいずれかに記載の表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項8】 上記金型母材又は鋳型母材と上記被膜との間に、窒化チタン又は窒化クロムのいずれかによって形成される硬質被膜中間層が設けられる請求項1乃至7のいずれかに記載の表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の表面被

膜を有する金型又は鋳型を用いて形成される、鉄系部品の温間若しくは熱間鍛造加工用、アルミニウム合金の鍛造用、マグネシウム合金の鍛造若しくはチクソ成形用、又は、溶融ガラスの成形用の金型又は鋳型。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、表面被膜を有する金型又は鋳型に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車部品、機械部品、家電製品用部品等の鉄系部品又はアルミニウム合金部品やマグネシウム合金部品を、温間若しくは熱間で鍛造する際に、又は、鍛造する際に使用される金型や鋳型(以下、「金型等」と略する。)は、使用中に金型等表面が受ける高温(一般に、 $500^\circ C$ 以上の高温である。)のために、金型等表面の酸化による損傷、繰り返し熱応力による疲労亀裂の発生等が生じ、ヒートチェックとよばれる「はだあれ」の現象が生じる。特に、アルミニウムの鍛造においては、金型等の表面がアルミニウムにより侵食され、

「はだあれ」が生じる。この「はだあれ」は、加工数の増大によって進行し、寸法精度の維持が困難になった時点で金型等の寿命とされる。また、溶融ガラスを金型に封じ込めて金型形状を転写し成形する際に用いられる金型についても同様に、溶融ガラスから金型表面が受ける高温によって類似の損傷を生じる。さらに、溶融アルミニウム、溶融(又は半溶融)マグネシウム、又は、溶融ガラスと金型等の表面が反応するために、アルミニウムやガラスが溶着し、金型等に貼り付く現象が問題となる。このような被加工物と金型との溶着現象は、作業能率の低下を招く。

【0003】上記のような金型の損傷を少しでも遅らせるために、現在の鍛造又は鋳造された金型等には、タフトライト処理、ガス窒化処理、イオン窒化処理、浸硫窒化処理等の窒化処理が幅広く行われている。これらの窒化処理の特徴は、銅からなる金型等母材表面に窒素を主成分とする元素を拡散浸透させ、表面硬度の増大、表面圧縮応力の導入等を図り、ヒートチェックに対する金型表面の耐久性を向上させている。

【0004】しかし、窒化処理では、金型等表面の耐酸化性を向上させることはできない。このため、金型等の表面が酸化され、この酸化スケールが成長し、脱落し、再度酸化が生じる。このようなサイクルにより、金型等の表面が酸化により損傷する。

【0005】窒化処理以外の表面処理法としては、化学蒸着法(CVD法)、物理蒸着法(PVD法)等により、炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタン等のセラミックス被膜を形成させる方法があげられる。また、TRD法、TD法と呼ばれる熱反応・析出法により炭化バナジウム被膜を形成させる方法もあげられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、炭窒化チタン、炭化バナジウム等は、それ自身の耐酸化性が500～600℃付近で失われ、金型表面の酸化抑制に顕著な効果は見られない。

【0007】また、ガラス成形金型においては、金属素材の表面に硬質合金を肉盛り溶接したり、耐熱金属被膜を形成したりすることにより、耐熱性、耐酸化性、高温硬度等を改善することが行われているが、金属又は合金をベースとした材料となるため、材料硬度は、ビッカース硬度で700kg/mm<sup>2</sup>程度と低く、硬質粒子の噛み込み等による金型の損傷を防ぐには不十分であった。

【0008】これらの欠点を克服するために、上記の窒化処理等の表面硬化処理と、上記蒸着法等の被膜形成処理を組み合わせた方法が開示されている。例えば、特開昭62-103368号公報には、金属基材の表面に窒化物層を形成し、セラミックコーティング層を被覆したセラミックコーティング金属が提案されている。この場合の被膜形成方法としては、CVD法が用いられている。また、特開平2-125861号公報には、イオン窒化処理とイオンプレーティングを同一真空槽内で連続して行い、金属の窒化物、炭化物、炭窒化物、炭窒酸化物、酸化物等の膜を一層又は多層形成する方法が開示されている。さらに、特開平5-98422号公報には、真空容器内で高周波電源を用いてプラズマを発生させ、窒素イオンを被処理物に衝突させて硬化層を作り、そのまま直ちにセラミックスコーティングする連続処理法が開示されている。さらにまた、特開平8-35075号公報には、金属部材をアンモニアガス及び水素ガスの雰囲気下でグロー放電を行ってイオン窒化させ、次に、このイオン窒化層の上にPVD法により硬質被膜を形成させる方法が開示されている。

【0009】これらの先行技術は、いずれも処理方法を単に開示しただけか、あるいは材料系を開示したに止まっており、耐熱亀裂性及び耐酸化性を同時に満足させる材料系と、その材料系が満足すべき機械的特性を示したものでなかった。

【0010】そこで、この発明は、耐熱亀裂性及び耐酸化性を同時に向上させる表面被膜を有する長寿命の金型等を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、 $(Ti_{(1-x-y)}Cr_xAl_y)N$  (式中、 $x$ 及び $y$ は、 $0.02 \leq x < 1.0$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.7$ を満たす値である。)によって構成され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値を $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜を形成することにより上記の課題を解決したのである。

【0012】上記の被膜は、耐熱亀裂性及び耐酸化性に優れており、この被膜を有する金型又は鋳型を用いて温

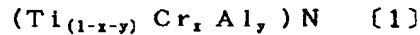
間若しくは熱間での鍛造や鋳造を行っても、金型等表面の酸化による損傷や疲労亀裂を抑制することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を説明する。この発明にかかる表面被膜を有する金型又は鋳型の第1の実施形態は、金型母材又は鋳型母材（以下、「金型等母材」と略する。）の表面に、チタン、クロム及びアルミニウムの合金の窒化物によって構成される被膜を形成したものである。

【0014】上記金型等母材としては、超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄等をあげることができる。上記のチタン、クロム及びアルミニウムの合金の窒化物は、下記式〔1〕で表すことができる。

【0015】



このとき、クロムの含有割合、すなわち、式〔1〕中の $x$ は、 $0.02 \leq x < 1.0$ を満たすのがよい。また、アルミニウムの含有割合、すなわち、式〔1〕中の $y$ は、 $0.02 \leq y \leq 0.7$ を満たすのがよい。さらに、チタンの含有割合、すなわち、式〔1〕中の $1-x-y$ は、正の値を示せばよい。

【0016】窒化チタンにクロムとアルミニウムを添加することにより、被膜の耐酸化性を向上させることができる。これは、被膜中のクロムとアルミニウムが金型使用時の高温大気雰囲気下で酸化し、被膜表面に酸化クロムと酸化アルミニウムとからなる強固な保護膜を形成するためである。このような緻密な酸化被膜は、窒化チタン被膜の酸化の進行を大幅に抑制する効果を有しており、金型表面の酸化摩耗を大きく抑制する。

【0017】クロムの組成比 $x$ が1以上であると、上記被膜が脆くなりやすい。また、 $x$ が $0.02$ 未満であると、耐酸化性向上の効果を得にくくなる。さらに、アルミニウムの組成比 $y$ が $0.7$ を越えると、上記被膜の硬度が極端に低下する場合がある。また、 $y$ が $0.02$ 未満であると、耐酸化性向上の効果を得にくくなる。

【0018】上記被膜の膜厚は $0.3 \sim 50 \mu m$ がよい。 $0.3 \mu m$ 未満だと、被膜の効果が得にくい。また $50 \mu m$ を越えると、使用時の衝撃によって被膜が破壊する場合が生じる。

【0019】また、上記被膜には、残留応力として圧縮応力が存在するのがよい。残留応力は、X線回折法（ $\sin^2 \psi$ 法）で測定されるものである。上記被膜の残留応力は、その平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力であるのがよい。この残留応力が $0.5 GPa$ より小さい圧縮応力である場合、又は、引張りの残留応力となっている場合は、熱亀裂の発生抑制効果が得られず、好ましくない。また、残留応力が $8 GPa$ を越える圧縮応力である場合は、逆に亀裂発生を促進するので、好ましくない。

【0020】上記被膜を上記金型等表面に形成する方法

としては、イオンプレーティング法、アーキイオンプレーティング法等のPVD法、プラズマCVD法等のCVD法等の方法を採用することができる。

【0021】これらの要件を満たすことにより、耐熱亀裂性と耐酸化性を有する被膜を有する金型等が得られる。

【0022】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第2の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0023】第2の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、チタン、クロム及びアルミニウムの合金の窒化物によって構成されたものである。また、この被膜は、上記金型等母材の表面から被膜表面に向けて、連続的又は段階的にCr又はAlの組成比を増大させた組成の被膜である。

【0024】上記のチタン、クロム及びアルミニウムの合金の窒化物は、上記式〔1〕で表すことができ、x、yは上記の範囲を有する。

【0025】この被膜を傾斜組成とするには、上記金型等母材の表面から被膜表面に向けて、クロムリッチ又はアルミニウムリッチになるように蒸発源の合金組成を調整して、連続的に変化させていく方法、段階的に変化させていく方法、特定組成の薄膜を積層していく方法等があげられる。

【0026】窒化チタンにクロムとアルミニウムを添加する効果は上記のとおりであるが、この実施形態のように被膜表面に向かってクロムリッチ又はアルミニウムリッチになるようにすると、被膜表面側の耐酸化性を特に向上させることができる。

【0027】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第3の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0028】第3の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、窒化チタン、窒化クロム及び窒化アルミニウムの薄膜を交互に少なくとも10回繰り返して積層した被膜である。窒化チタン薄膜、窒化クロム薄膜及び窒化アルミニウム薄膜の順番は任意でよいが、所定の順番で3つの薄膜が交互に積層される。このような積層構造とすることにより、外側の一層が摩耗して消失しても、次の層が表出し、耐酸化性が維持される。

【0029】この積層被膜は、各薄膜毎に蒸発源の合金組成を調整することにより積層することができる。

【0030】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第4の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応

力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0031】第4の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、窒化チタンアルミニウム及び窒化クロムの薄膜を交互に1回又は少なくとも2回繰り返して積層した被膜である。窒化チタンアルミニウムの薄膜は、チタンとアルミニウムの合金を蒸発源として用い、窒化物の薄膜を形成させたものである。このような積層構造とすることにより、外側の一層が摩耗して消失しても、次の層が表出し、耐酸化性が維持される。

【0032】この積層被膜は、各薄膜毎に蒸発源の合金組成を調整することにより積層することができる。

【0033】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第5の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0034】第5の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、窒化チタンクロム及び窒化アルミニウムの薄膜を交互に少なくとも10回繰り返して積層した被膜である。窒化チタンクロムの薄膜は、チタンとクロムの合金を蒸発源として用い、窒化物の薄膜を形成させたものである。このような積層構造とすることにより、外側の一層が摩耗して消失しても、次の層が表出し、耐酸化性が維持される。

【0035】この積層被膜は、各薄膜毎に蒸発源の合金組成を調整することにより積層することができる。

【0036】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第6の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0037】第6の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、窒化クロムアルミニウム及び窒化チタンの薄膜を交互に1回又は少なくとも2回繰り返して積層した被膜である。窒化クロムアルミニウムの薄膜は、クロムとアルミニウムの合金を蒸発源として用い、窒化物の薄膜を形成させたものである。このような積層構造とすることにより、外側の一層が摩耗して消失しても、次の層が表出し、耐酸化性が維持される。

【0038】この積層被膜は、各薄膜毎に蒸発源の合金組成を調整することにより積層することができる。

【0039】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第7の実施形態は、銅又は鉄からなる金型等母材の表面に窒化処理層を形成させ、この金型等母材を用いて上記の被膜を形成し、上記第1～第6の実施形態のいずれかの表面被膜を有する金型等を作製したものである。

【0040】上記窒化処理層は、上記金型等母材の表面

に窒素を拡散浸透させることにより窒化処理層を形成させたものである。この窒化処理法としては、タフトライド処理、ガス窒化処理、イオン窒化処理等、多数の窒化処理法が適用できる。但し、上記の多くの処理法では、窒化処理後の金型等母材表面に、化合物層又は脆化層と呼ばれる脆い化合物である、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N又は $\gamma'$ -Fe<sub>2-3</sub>Nの層が発生する。このため、このような化合物層を研磨することにより除去する必要がある。なお、イオン窒化処理法を用いれば、上記の化合物層を形成させることなく、窒化処理が可能となる。

【0041】この窒化処理層の厚み、すなわち、この窒化処理層が形成される上記金型等母材の表面からの深さは、50～500 $\mu$ mがよい。50 $\mu$ m未満では、窒化処理層の効果を十分に発揮することができない。また、500 $\mu$ mを超える場合は、この厚さの窒化処理層を形成させるために著しく長時間の窒化処理が必要となり、経済的でない。

【0042】この窒化処理層を形成させることにより、耐熱亀裂性向上という優れた効果がもたらされる。さらに、この窒化処理層に圧縮残留応力を与えるのがよい。この圧縮残留応力は、上記と同様のX線回折法で測定することができる。上記金型等母材の表面から深さ10 $\mu$ mにわたっての残留応力は、平均値で0.2～1.5GPaの圧縮応力がよい。0.2GPa未満の圧縮応力、又は、引張りの残留応力となっている場合は、熱亀裂の発生抑制効果が得られにくい。また、1.5GPaを超える圧縮応力の場合は、逆に亀裂発生を促進してしまう。

【0043】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第8の実施形態は、上記第1～第6の実施形態で使用する金型等母材、又は、第7の実施形態で使用する表面に窒化処理層が施された金型等母材の表面と、上記第1～第6の実施形態で形成されるいずれかの被膜との間に、硬質被膜中間層を設けたものである。

【0044】この硬質被膜中間層は、窒化チタン又は窒化クロムのいずれかによって形成される。この硬質被膜中間層を設けることにより、上記の金型等母材と上記被膜との密着性を向上させることができる。特に、第7の実施形態で使用する金型等母材を用いる場合、被膜との密着性をより向上させることができる。

【0045】上記の第1～第7の実施形態の表面被膜を有する金型又は鋳型は、耐熱亀裂性及び耐酸化性を合わせもった金型又は鋳型なので、これらの金型又は鋳型を、鉄系部品の温間若しくは熱間鍛造加工用、アルミニウム合金の鋳造用、マグネシウム合金の鋳造若しくはチタン合金の成形用、又は、溶融ガラスの成形用の金型母材又は鋳型として使用することができる。

【0046】

【実施例】以下に、この発明の実施例を説明する。なお、各実施例及び比較例において使用した処理を下記に

示す。

【0047】〔母材表面の窒化処理〕

処理 $\Phi$ ：タフトライド処理

温度550℃、時間30分～20時間、塩浴中で母材を保持し、表面に深さ25～450 $\mu$ mの硬化層を得た。この表面に生成した深さ5～10 $\mu$ mの化合物層を研磨除去し、表面粗さ(R<sub>z</sub>)を0.3 $\mu$ m以下とした。

【0048】処理 $\Phi$ ：イオン窒化処理

温度500℃、時間15分～2時間、窒素ガス60流量%、水素ガス40流量%、処理槽内待機圧力2Torr、基材(母材)に印加した直流電圧100V、同高周波電力(13.56MHz)1000Wの条件で、表面に40～150 $\mu$ mの硬化層を得た。この表面には有害な化合物層は生成しなかったが、プラズマ処理によって荒らされた表面を軽くラッピングし、表面粗さ(R<sub>z</sub>)を0.3 $\mu$ m以下とした。

【0049】〔被膜の形成〕

処理 $\Phi$ ：(Ti<sub>(1-x-y)</sub>Cr<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>)N被膜の形成  
アークイオンプレーティング法を用いて、目標とする組成x及びyで決まるチタン-クロム-アルミニウム合金(Cr組成x、或いはAl組成yは、それぞれ100×x原子%、100×y原子%)で作製された蒸発源を用いて、アーク電流100A、基材(母材)温度450℃、窒素雰囲気中、真空槽内圧力30mTorr、基材(母材)に印加した直流電圧200Vの条件で、処理時間を変えて、厚み0.2～55 $\mu$ mの(Ti<sub>(1-x-y)</sub>Cr<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>)N被膜を形成した。また、基材(母材)温度或いは基材(母材)に印加した直流電圧を変化させて、被膜中の残留応力を変化させたものも用意した。

【0050】処理 $\Phi$ ：TiN/CrN/AlN積層被膜の形成

純チタン(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)、純クロム(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)、純アルミニウム(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)のそれぞれで作製された蒸発源を各1個ずつ用いて、これら3つの蒸発源を真空槽内壁に隣接するように配置した。3つの蒸発源の中心に回転テーブルを配置し、そこに基材(母材)を取り付けた。アークイオンプレーティング法を用いて、それぞれの蒸発源のアーク電流100A、基材(母材)温度450℃、窒素雰囲気中、真空槽内圧力30mTorr、基材に印加した直流電圧200V、テーブルの回転数1rpm、処理時間20分の条件で、厚み約5 $\mu$ mのTiN/CrN/AlN積層被膜を形成した。積層の繰返し回数は25回であった。また、テーブル回転数を変化させ、積層の繰返し回数を9～500回とした試料も作製した。

【0051】処理 $\Phi$ ：窒化チタンアルミニウム/窒化クロム積層被膜の形成

上記の処理 $\Phi$ に準ずる方法で行った。すなわち、所望の組成からなるチタンアルミニウム合金(不可避不純物を

0.5重量%以下を含む。)と純クロム(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)のそれぞれで作製された蒸発源を各1個ずつ、真空槽内壁に対抗させて設置した。テーブルの回転数は0.8rpmとした。その他の条件は、上記処理③に記載の方法と同様であり、厚み5~6 $\mu$ mの窒化チタンアルミニウム/窒化クロム積層被膜を形成した。積層の繰返し回数は25回であった。また、テーブル回転数を変化させ、積層の繰返し回数を500回としたものも作製した。さらに、積層の繰返し回数が1回又は2回のサンプルについては、基材(母材)をそれぞれの蒸発源の正面で所定の時間静止させて、狙いとする繰返し回数となるようにした。

【0052】処理④：窒化チタンクロム/窒化アルミニウム積層被膜の形成

所望の組成からなるチタンクロム合金(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)と純アルミニウム(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)のそれぞれで作製された蒸発源を用いた以外は、上記処理③と同様な方法を用いて積層被膜を形成した。

【0053】処理⑤：窒化クロムアルミニウム/窒化チタン積層被膜の形成

所望の組成からなるクロムアルミニウム合金(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)と純チタン(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)のそれぞれで作製された蒸発源を用いた以外は、上記処理③と同様な方法を用いて積層被膜を形成した。

【0054】処理⑥： $(\text{Ti}_{(1-x-y)}\text{Cr}_x\text{Al}_y)\text{N}$  傾斜組成被膜の形成

$(\text{Ti}_{(1-x_1-y_1)}\text{Cr}_{x_1}\text{Al}_{y_1})\text{N} \rightarrow (\text{Ti}_{(1-x_2-y_2)}\text{Cr}_{x_2}\text{Al}_{y_2})\text{N}$  傾斜組成被膜を下記の方法で形成した。アークイオンプレーティング法を用いて、目標とする $x_1, y_1$ で決まるチタン-クロム-アルミニウム合金(Cr組成 $x_1$ 、或いはAl組成 $y_1$ は、それぞれ100 $\times x_1$ 原子%、100 $\times y_1$ 原子%)で作製された蒸発源と、 $x_2, y_2$ で決まるチタン-クロム-アルミニウム合金(Cr組成 $x_2$ 、或いはAl組成 $y_2$ は、それぞれ100 $\times x_2$ 原子%、100 $\times y_2$ 原子%)で作製された蒸発源とを、距離300mmの間隔を開けて2基平行に配置し、アーク電流100A、基材(母材)温度450℃、窒素雰囲気中、真空槽内圧力30mTorr、基材(母材)に印加した直流電圧-200V、処理時間60分の条件で、基材(母材)を2つの蒸発源の間をゆっくりと平行移動させることにより、厚み2 $\mu$ mの2段階の $(\text{Ti}_{(1-x_1-y_1)}\text{Cr}_{x_1}\text{Al}_{y_1})\text{N} \rightarrow (\text{Ti}_{(1-x_2-y_2)}\text{Cr}_{x_2}\text{Al}_{y_2})\text{N}$  傾斜組成被膜を形成した。

【0055】〔硬質被膜中間層の形成〕

処理⑦：TiN被膜又はCrN被膜の形成

処理⑦に準ずる方法で行った。すなわち、チタン又はクロムで作製された蒸発源を用いて、処理③の方法と同じ条件で厚み2 $\mu$ mのTiN被膜又はCrN被膜を形成した。この方法で硬質被膜中間層を形成したが、この中間層の上に被膜を設ける場合は、それぞれの被膜の形成にあたっては、本法に引き続き、上記「〔被膜の形成〕」の各手法を行うことにより実施した。

【0056】〔残留応力の測定〕金型等母材の表面近傍及び被膜の残留応力の測定は、 $\sin^2 \psi$ 法によるX線回折法を用いて実施した。 $\sin^2 \psi$ 法における $\psi$ という角度は、X線回折における傾角 $\psi$ である。材料(母材)表面の法線を基準にした方位を意味しており、 $\psi=0^\circ$ であれば材料(母材)表面に対する法線の法線の向きを、 $\psi=90^\circ$ であれば材料(母材)表面と平行な向きを示す。材料表面に平行な向き( $\psi=90^\circ$ )の圧縮応力は、同じ向きに材料を最も大きく縮ませ、垂直な方向( $\psi=0^\circ$ )に材料を最も大きく膨らませる。このときの材料の膨張・収縮の程度を材料を構成する結晶格子の面間隔の変化に置き換えると、面間隔の変化(歪み)と $\psi$ とは以下のように関係付けられる。

面間隔の変化=(ヤング率とポアソン比で決まる定数) $\times$ 応力 $\times \sin^2 \psi$

そこで、X線回折時に $\psi$ を変化させながら特定の結晶面の格子定数を計測し、 $\sin^2 \psi$ を横軸に、面間隔を縦軸にしてグラフを書くと、測定した点は概ね直線上に乗る。この直線の傾きは材料固有のヤング率及びポアソン比で決まる定数と、応力との積であるから、傾きより応力の値が計算できる。

【0057】〔実施例及び比較例に使用する試料及び比較試料の作製〕JIS鋼種SKD61からなる $\phi 40 \times h 30$ の円筒形状のブロックを作り、焼き入れ、焼き戻しによる熱処理を施して、ロックウェルCスケール硬度52の母材を作製した。この母材の $\phi 40$ の一方の面を表面粗さ(Rz)0.3 $\mu$ m以下に研磨した。この母材の研磨面に、上記の各処理法に従い、表1~3に記載の表面処理、被膜形成等を行い、試料1~30を作製した。また、同様にして、比較試料1~10を作製した。なお、表1~3に記載されている母材の残留応力、及び、被膜の残留応力は、いずれも、上記の測定法により測定した圧縮応力の値を示す。

【0058】

【表1】



試料	母 材			処理③による 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理法	窒化層 の深さ ( $\mu\text{m}$ )	残留 応力 (GPa)		被膜組成		全体 厚み ( $\mu\text{m}$ )	残留 応力 (GPa)
					処理法			
1	①	250	1.3	TiN	③	x=0.04, y=0.03	3.4	2.5
2	①	55	0.7	CrN	③	x=0.4, y=0.5	0.52	7.8
3	①	250	1.2	なし	③	x=0.04, y=0.05	6.5	5.1
4	①	250	1.4	なし	③	x=0.4, y=0.3	5.9	3.4
5	②	100	1.2	なし	③	x=0.4, y=0.3	25.9	3.4
6	②	40	0.6	なし	③	x=0.4, y=0.3	49.0	3.4
7	なし	0	0.4	TiN	③	x=0.4, y=0.5	6.7	1.3
8	なし	0	0.4	なし	③	x=0.4, y=0.5	6.7	1.3
9	②	100	0.87	TiN	③	x1=0.04, y1=0.03 x2=0.04, y2=0.57	4.8	3.9
10	②	100	0.87	なし	③	x1=0.03, y1=0.06 x2=0.9, y2=0.06	4.8	3.9
11	なし	0	0.4	TiN	③	x1=0.04, y1=0.03 x2=0.04, y2=0.57	4.8	3.9
12	なし	0	0.4	なし	③	x1=0.03, y1=0.06 x2=0.9, y2=0.06	4.9	3.7
13	①	250	1.2	TiN	④	10回積層	5.3	4.4
14	①	250	1	なし	④	2回積層	5.5	4.8
15	なし	0	0.4	CrN	④	25回積層	5.6	5.8
16	なし	0	0.4	なし	④	500 回積層	4.7	6.7

【0059】

【表2】

試料	母 材			処理⑨による 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理法	窒化層 の深さ ( $\mu\text{m}$ )	残留 応力 (GPa)		被膜組成		全体 厚み ( $\mu\text{m}$ )	残留 応力 (GPa)
					処理法			
17	①	250	1.45	CrN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 1 回積層	6.2	2.1
18	①	250	1.45	CrN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 2 回積層	6.2	2.1
19	②	100	1.42	なし	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 25回積層	6.6	2.3
20	なし	0	0.4	TiN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 25回積層	6.6	2.3
21	なし	0	0.4	なし	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 500 回積層	6.5	3.1
22	①	250	1.45	CrN	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 10回積層	6.2	2.5
23	②	150	1.42	なし	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 25回積層	6.6	3
24	なし	0	0.4	CrN	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 25回積層	6.6	3
25	なし	0	0.4	なし	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 500 回積層	6.5	3.4
26	①	250	1.45	TiN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 1 回積層	6.2	3.1
27	①	250	1.45	TiN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 2 回積層	6.2	3.1
28	②	150	1.42	なし	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 25回積層	6.6	2.8
29	なし	0	0.4	CrN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 25回積層	6.6	2.8
30	なし	0	0.4	なし	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 500 回積層	6.5	1.8

【0060】

【表3】

比較 試料	母 材			処理⑨に よる 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理 法	窒化層 の深さ ( $\mu\text{m}$ )	残留 応力 (GPa)		被膜組成		全体 厚み ( $\mu\text{m}$ )	残留 応力 (GPa)
					処理法			
1	なし	0	0.4	なし	なし		-	-
2	②	100	0.8	なし	なし		-	-
3	②	100	0.25	TiN	なし		5.4	2.9
4	②	100	0.3	TiN	なし		5.4	1.6
5	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	5.9	0.4
6	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	5.7	8.5
7	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	0.2	2.8
8	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	55	3
9	②	100	0.4	CrN	④	9 回積層	6.4	2.5
10	②	100	0.14	TiN	⑤	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 9 回積層	3.4	0.4

【0061】(実施例1、比較例1) 上記各試料及び比較試料を用い、600℃大気中で60秒間加熱し、次いで、水中で60秒間急冷する操作を繰り返し、熱負荷をかけた。この熱負荷サイクルを100回単位で作用させた後の被膜表面、又は母材表面の損傷を光学顕微鏡で観察し、亀裂発生開始サイクル数を評価した。その結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明においては、熱亀裂の発生が大幅に抑制されていることが確認された。

【0062】(実施例2、比較例2) 試料1、4、8、9、14、21、24、28と、比較試料1、3、6、8に行った各処理を、温間鍛造用の金型パンチ(JIS鋼種SKH51、ロックウェルCスケール硬度53)にそれぞれ行い、実際に温間鍛造時の金型寿命評価を行った。鍛造時には、金型表面は700℃まで加熱されていた。寿命の判定は、被加工材の寸法精度が規定の範囲を外れた時点とした。寿命評価結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明においては、金型の寿命が大きく向上していることが確認された。

【0063】(実施例3、比較例3) 試料1、4、8、9、14、21、24、28と、比較試料1、3、6、8に行った各処理を、アルミニウム合金鋳造用の鋳抜きピン(JIS鋼種SKD61、ロックウェルCスケール硬度51)にそれぞれ行い、実際にアルミニウム合金の鋳造時の鋳抜きピンの寿命評価を行った。鋳造方法は重力鋳造とし、鋳抜きピン表面は670℃まで加熱されていた。寿命の判定は、被加工材の寸法精度が規定の範囲を外れた時点とした。寿命評価結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明においては、鋳抜

きピンの寿命が大きく向上していることが確認された。

【0064】(実施例4、比較例4) 試料1、4、8、9、14、21、24、28と、比較試料1、3、6、8に行った各処理を、超硬合金製のガラスレンズ成形金型、又は、アルミナー炭化チタン系セラミックス製のガラスレンズ成形金型にそれぞれ行い、実際にガラスレンズの成形を行った。但し、金型母材には窒化処理が適用できなかったため、被膜部のみに上記の各処理を適用した。成形方法は、プレス成形とし、金型表面のうちガラス素材が最初に接触する部位は800℃まで加熱されていた。各種試作品の評価においては、離型性が低下して継続使用ができなくなったときを金型の寿命と定めた。結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明においては、金型寿命が大幅に伸びることが確認された。

【0065】(実施例5、比較例5) 試料1、4、8、9、14、21、24、28と、比較試料1、3、6、8に行った各処理をマグネシウム合金のチクソ成形金型(JIS鋼種SKD61、ロックウェルCスケール硬度51)にそれぞれ行い、実際にチクソ成形を行った時の金型寿命評価を行った。成形方法はマグネシウム合金(AZ91D)を580℃に加熱して半溶融状態にし、250℃に保たれた金型内部に射出成形する「チクソ成形法」を採用した。金型表面には毎ショット毎に離型剤をスプレー塗付した。各種試作品の評価は、金型表面にマグネシウム合金が焼き付き、継続して成形が困難になったときを金型の寿命と定めた。結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明品においては、金型寿命が大幅に伸びることが確認された。

【0066】

【表4】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4		実施例 5
		亀裂発生開始 時刻(分)	金型寿命	鋳抜きEの寿 命	W/M 金型寿命 (超硬合金 型)	W/M 金型寿命 (タリックス 型)	Mg合金の力 ソ 成形金型
試 料	1	5900	14000 分	23000 分		8500 分	9000 分
	2	6000					
	3	5400					
	4	5200	12300 分	20300 分	5700 分		8200 分
	5	5500					
	6	4800					
	7	5100					
	8	4600	10000 分	18000 分		6600 分	7500 分
	9	6200	15000 分	24000 分	6800 分		9800 分
	10	4800					
	11	5100					
	12	4200					
	13	6100					
	14	5500	13000 分	22000 分		7900 分	8600 分
	15	5200					
	16	4400					

【0067】

【表5】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4		実施例 5
		亀裂発生開始時間数	金型寿命	鋳抜き寿命	WZ 金型寿命 (超硬合金型)	WZ 金型寿命 (タミックス型)	鋳合金のバリ成形金型
試料	17	6000					
	18	5900					
	19	5400					
	20	5500					
	21	4900	11000 ショット	18000 ショット	5400 ショット		7800 ショット
	22	6100					
	23	5700					
	24	5700	14000 ショット	22000 ショット		8000 ショット	8900 ショット
	25	4900					
	26	6200					
	27	5900					
	28	5500	13000 ショット	20000 ショット	5900 ショット		8300 ショット
	29	5600					
	30	5200					

【0068】

【表6】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4		比較例 5
		亀裂発生開始時間数	金型寿命	鋳抜き寿命	WZ 金型寿命 (超硬合金型)	WZ 金型寿命 (タミックス型)	鋳合金のバリ成形金型
比較試料	1	200	1000 ショット	1500 ショット	800 ショット	1100 ショット	880 ショット
	2	200					
	3	400	2000 ショット	2500 ショット		1200 ショット	1300 ショット
	4	500					
	5	1300					
	6	1600	4000 ショット	6000 ショット	2500 ショット		2000 ショット
	7	800					
	8	900	2000 ショット	4000 ショット		1300 ショット	1500 ショット
	9	1400					
	10	1600					

【0069】

【発明の効果】この発明によれば、耐熱亀裂性及び耐酸化性に優れた被膜を有する金型又は鋳型が得られ、金型

又は鋳型の表面の酸化による損傷や疲労亀裂を抑制することができる。これにより、金型又は鋳型の寿命向上が達成できる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**